Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

„Ueber Kondensationen einiger Aldehyde mit 2,5 Dimethylpyrazin."

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 27. Mai 1904, vormittags 10 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Richard Franke.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **F. Kipke**,

Herr cand. phil. **G. Muhs**.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1904.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548202_0003

Meiner lieben Mutter

Vorliegende Arbeit wurde vom Wintersemester 1902/1903 bis Wintersemester 1903/1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. **A. Ladenburg**

an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für das mir bewiesene Interesse meinen gehorsamsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdozent

Dr. **W. Herz**

danke ich bestens für die Erteilung vieler wertvoller Ratschläge.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich Herrn

Prof. Dr. **C. Hintze**

verpflichtet, dessen ausserordentliches Wohlwollen und dessen Anregung und Förderung meiner Studien mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Ebenso spreche ich Herrn

Dr. **G. Baumann**

für das Interesse, das er mir stets bewies, sowie für seine stete Liebenswürdigkeit meinen herzlichsten Dank aus.

E. Jacobsen und C. L. Reimer[1]) erhielten im Jahre 1883 beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Chinolin respektive mit rohem Steinkohlenteer-Chinolin einen gelben Farbstoff das Chinolingelb, von der Formel:

$$C_{18}H_{11}NO_2,$$

sowie einen ähnlichen Farbstoff aus Pyridin.

Die nähere Untersuchung dieser dem Chinolingelb analogen Verbindungen dieser beiden Farbstoffe hat gezeigt, dass dieselben durch Kondensationen von einem Molekül Phtalsäureanhydrid mit einem Molekül der betreffenden Base entstehen, dass aber die aus Pyridin erhaltene Verbindung nicht dem Pyridin selbst, sondern einem demselben beigemengten Picolin ihre Entstehung verdankt, während reines Pyridin ebenso wie reines Chinolin von Phtalsäureanhydrid nicht angegriffen wird. Es besitzen demnach methylierte Pyridine und im Pyridinkern methylierte Chinoline die Eigenschaft mit Phtalsäureanhydrid Kondensationen einzugehen.

Diese Reaktionsfähigkeit veranlassten Ladenburg und seine Schüler, Pyridin- und Chinolin-Basen mit allen möglichen Aldehyden zu kondensieren, wie aus einer von Dierig[2]) aufgestellten Tabelle zu ersehen ist.

Es ist dabei jedoch nicht gleichgültig, ob sich die Methyl- oder allgemein die Alkylgruppen in α-, β-, oder γ-Stellung befinden; denn während die β-Stellung gar-

[1]) Ber. 16,2, 2602.

[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1902.

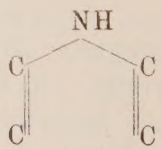
nicht, und die γ-Stellung nur in geringem Grade kondensiert werden kann, besitzt die α-Stellung in beiden Reihen eine ganz ausserordentliche Reaktionsfähigkeit. Eine Erklärung für diese hervortretende Reaktionsfähigkeit der in α-Stellung befindlichen Methylgruppen hat Ferdinand Henrich in seiner Arbeit: „Über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen“ gegeben.

Im allgemeinen hat W. Ostwald[1]) durch die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens ungesättigter Säuren die negative Natur ungesättigter Kohlenstoffgruppen bewiesen. Auch A. von Baeyer betont in seinen klassischen Untersuchungen „Über die Konstitution des Benzols“ den negativen Charakter der Äthylenverbindung.

Sodann hat W. Marckwald den negativen Einfluss je zweier, doppelt gebundener Kohlenstoffatome auf die Imidgruppe erörtert und damit die schwachbasische Natur des Pyrrols, Diphenylamins und Acridins[2]) erklärt.

Bamberger hat die Annahme von sechs zentrischen Bindungen in den fünfgliedrigen Ringsystemen vornehmlich durch die Tatsache begründet, dass das Pyrrol und Indol kaum basischen Charakter zeigen, während die Hydrierungsprodukte des Pyrrols starke Basen sind.

Demgegenüber hat Marckwald[3]) geltend gemacht, dass auch andere Verbindungen, wie z. B. das Diphenylamin, welche die Atomgruppierung



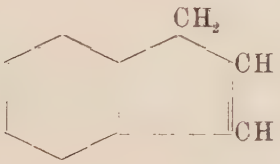
enthalten, sehr schwach basischer Natur sind.

---

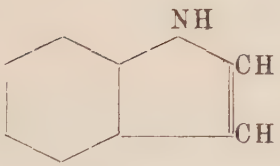
[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 3,170, 241, 369.
[2]) Ann. d. Chem. 279,9.
[3]) Ber. 28,2. 1501.

Die Ursache dieser Erscheinung hat Marckwald in dem negativen Charakter der beiden doppeltgebundenen Kohlenstoffatompaare gesucht, die mit der Imidgruppe verbunden sind. Dass einerseits die Aethylenbindung acidifizierend auf damit verbundene Gruppen wirkt, ergibt sich aus dem beträchtlich grösseren Leitvermögen der ungesättigten Säuren gegenüber den gesättigten; dass andererseits eine mit negativen Gruppen verbundene Imidgruppe ihren basischen Charakter völlig einbüssen kann, zeigt das Beispiel des Succinimids und Phtalimids.

Die völlig analoge Konstitution des Indens

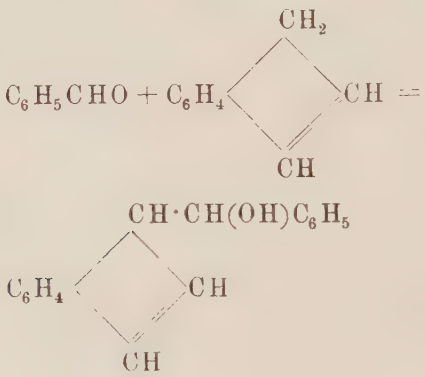


und Indols



liess Marckwald hoffen, dass auch in der ersteren Verbindung die Methylengruppe, die sich an der Stelle der Imidogruppe des Indols befindet, den spezifischen Charakter acidifizierter Methylgruppen zeigen würde. Dabei war nicht zu erwarten, dass die Wasserstoffatome dieser Gruppe sich in demselben Masse beweglich zeigen würden, wie etwa im Acetessigester oder in den β-Diketonen, wohl aber konnte man eine Reaktionsfähigkeit vermuten, die derjenigen der mit dem α-Kohlenstoffatomen der Säuren verbundenen Wasserstoffatome mindestens gleich käme.

Der Versuch hat diese Schlussfolgerung aufs Vollkommenste bestätigt. Versuche, das Inden mit Natriumalkoholat und Halogenalkylen zu alkylierten Indenen umzusetzen, hatten keinen Erfolg, dagegen kondensiert sich das Inden mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumaethylat in der Kälte sehr leicht. Die Reaktion zwischen Inden und Benzaldehyd verläuft im Sinne der Formel:



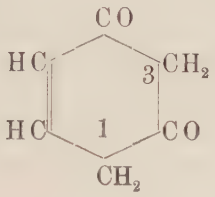
Durch dieses für einen Kohlenwasserstoff eigenartige Verhalten des Indens, das Marckwald lediglich auf Grund theoretischer Erwägungen vorausgesehen hat, ist erwiesen, dass die Methylengruppe in dieser Verbindung in ganz ähnlicher Weise acidifiziert ist, wie die Imidgruppe im Indol und Pyrrol.

Wie zu erwarten war, zeigte sich das Hydrinden zu ähnlichen Kondensationen nicht befähigt.

Wie sich Reaktionen im Benzolkern selbst, welche bis dahin nur zum Teil verständlich waren, durch die negative Natur ungesättigter Atomgruppen erklären lassen, das zeigte Henrich am Resorcin. Über die Aethylierung des Resorcins haben Herzig und Zeisel[1]) interessante und wichtige Untersuchungen angestellt. Sie kamen zu

[1]) Wiener Monatshefte 11,295.

dem Schlusse, dass das Resorcin in seiner vollkommen umgelagerten, sekundären Form



äthyliert wird.

Sie hatten den Ersatz des „entocarbonylen" Kohlenstoffatoms 3 erwartet; da aber ein dreifach äthyliertes Resorcin auftritt, mussten sie zugeben, dass auch das „exocarbonyle" Methylen 1 des sekundären Resorzins, wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom, durch Aethyl ersetzbar ist.

Dieses dreifach äthylierte, sekundäre Resorcin ist nach ihrer Ansicht imstande, sich in die sekundärtertiäre Form umzulagern.

Henrich hat nun in der negativen Natur der ungesättigten Gruppe im sekundären Resorcin die Ursache, warum sich das exocarbonyle Methylen in Bezug auf die Ersetzbarkeit seiner Wasserstoffatome dem entocarbonylen Methylen analog verhalten kann, erkannt und durch das Verhalten des Glutaconsäureesters begründet. Im Anschlusse an diese Untersuchung stellt Henrich von einem gemeinsamen Gesichtspunkte Betrachtungen an über eine grössere Gruppe bekannter Erscheinungen.

Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, dass negative Gruppen, wenn sie an ein mit Wasserstoffatomen beladenes Kohlenstoffatom treten, die Reaktionsfähigkeit jener Wasserstoffatome erhöhen. Dabei gilt die Regel, dass mit der Stärke der negativen Gruppen auch die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome zunimmt.

Diese Gesetzmässigkeit möge an einigen besonders häufigen Reaktionen erläutert werden.

Wird ein Wasserstoffatom, z. B. des Methans durch die nicht sehr stark negative Carboxylgruppe ersetzt, so ist die Methylgruppe der entstehenden Essigsäure imstande, sich mit Aldehyden und Säureestern zu kondensieren, je nachdem man ihr Natriumsalz oder ihren Ester in Reaktion bringt. Bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch stärker negative Gruppen

$$(\cdot COC_6H_5,\ \cdot COCH_3)$$

ist die beeinflusste Methylgruppe auch imstande, mit salpetriger Säure Isonitrosoderivate zu bilden. Die sehr stark negative Nitrogruppe endlich macht ein Wasserstoffatom im Methyl bereits so beweglich, dass es gegen Metalle und Alkyle austauschbar ist.

Die letztere Eigenschaft wird fast ganz allgemein in dem Falle, wo zwei Wasserstoffatome durch genügend starke negative Gruppen ersetzt sind.

Die Kondensationsreaktionen verlaufen nunmehr entsprechend leichter und mannigfaltiger. Durch die leichte Beweglichkeit der Wasserstoffatome wird jetzt auch die Erscheinung der Tautomerie hervorgerufen, welche indessen noch nicht leicht realisierbar ist.

Sind endlich an Stelle von drei Wasserstoffatomen im Methan negative Gruppen wie

$$\cdot COC_6H_5,\ \cdot COCH_3 \cdot CHO$$

getreten, so ist das vierte Wasserstoffatom bereits so beweglich geworden, dass die Tautomerie häufig realisierbar d. h. die desmotropen Formen existenzfähig werden.

(z. B. Keto- und Enolform beim Acetyldibenzoylmethan[1]) etc.). Dabei gilt die Claisensche Regel, dass

[1]) Claisen, Ann. d. Chem. 291,25.

die Bildung der Enolform um so leichter stattfindet, je negativer die substituierenden Gruppen sind[1]).

Marckwald[2]) hat am Beispiele des Pyrrols gezeigt, dass diese Gesetzmässigkeit auch für Imidogruppen gilt, welche sich in Ringsystemen befinden.

Betrachtet man die bekanntesten negativen Radikale:

$$\cdot N = O, \cdot N \equiv O_2, \cdot C \equiv N \quad \text{Phenyl} \quad .CH$$
$$\text{Thienyl etc} \quad \cdot\ddot{C}H$$

$$\cdot C{\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}}, \quad \cdot C{\begin{matrix}=O\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}}, \quad \cdot C{\begin{matrix}=O\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}}$$

$$\cdot C{\begin{matrix}=O\\ \diagdown CH_3\end{matrix}}, \quad \cdot C{\begin{matrix}=O\\ \diagdown CO\cdot COOC_2H_5\end{matrix}},$$

so bemerkt man, dass bei allen die mehrwertigen Atome gleicher oder verschiedener Art in mehrfacher Bindung aneinander gekettet sind. Je mehr Valenzen die Atome untereinander sättigen, um so stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe.

Die mehrfache Bindung der Atome kann aber als ein Ausdruck für einen relativ höheren Gehalt an Energie angesehen werden.

„Es scheint somit für ein negatives Radikal charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, dass in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, d. i. doppelt oder dreifach untereinander gebunden, vorkommen.“

Die Radikale, welche aus ungleichartigen Atomen bestehen, scheinen im allgemeinen stärker negativ zu sein, als die entsprechenden, aus Atomen gleicher Art.

---

[1]) Ann. d. Chem. 291,37.

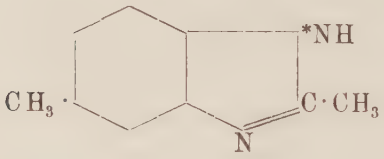
[2]) Ber. 28,1501.

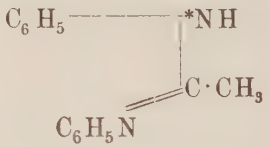
Was für die Gruppe ·CH:CH· gilt, das kann man in erhöhtem Masse von der Gruppe ·C:C· erwarten. Ihre negative Natur ergibt sich schon ans den schwach sauren Eigenschaften des Acetylens. Entschieden stärker sauer als Acetylen ist aber Cyanwasserstoff. Man kann somit annehmen, dass ·C:$\overset{III}{N}$ stärker negativ ist als ·C:C[1]).

Wie der Acetylengruppe des Cyanradikal entspricht, so ist offenbar der Aethylengruppe:

·CH:CH· die Carbimgruppe:
·CH:$\overset{III}{N}$· analog.

An dem negativen Charakter der Aethylengruppe kann nach dem anfangs ausgeführten nicht gezweifelt werden. Aber auch die Carbimgruppe besitzt nach den Untersuchungen von Bamberger[2]) und seiner Schüler Berlé und Lorenzen entschieden negative Eigenschaften, denn sie bewirkt es, dass in den Verbindungen:



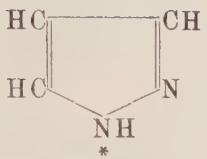


α-m-Dimethylbenzimidazol, Aethenyldiphenylamidin und ihren Derivaten, der Wasserstoff der Imidogruppe durch Metalle ersetzbar wird. Nach Henrich ist der negative Charakter der Gruppe :C:N· durch die engere Gruppierung der Atome C und N hervorgerufen worden. Es scheint ihm dies auch daraus hervorzugehen, dass es für die Reaktionsfähigkeit der Imidogruppe gleichgültig ist, ob sie mit dem N oder dem C der Gruppe :C:N· zusammenhängt, denn sowohl in

[1]) D. Mendelejeff, Ber. 23,3470.
[2]) Ann. d. Chem. 273,277.

Glyoxalin[1])

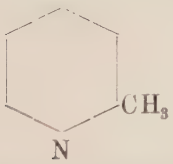
als auch in



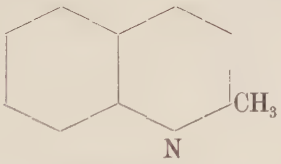
Pyrazol[2])

ist der mit dem Stern bezeichnete Wasserstoff gegen Metalle austauschbar. Möglicherweise existiert aber hier ein gradueller Unterschied.

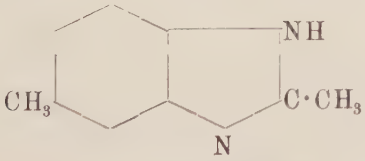
Für die Frage, ob die Gruppe :C:N· ihre negative Natur auch auf die Wasserstoffatome des Methans geltend zu machen imstande ist, liessen sich unter Berücksichtigung folgender Annahme Anhaltspunkte gewinnen. Wenn der oben versuchte Vergleich zwischen .C:C· und ·C:N richtig ist, so wäre zu erwarten, dass auch die Gruppe ·CH:CH· schwächer sauer ist, als ·CH:N·. Unter dieser Annahme würde sich die bekannte Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in den Verbindungen:



α-Picolin u. Derivate



Chinaldin und



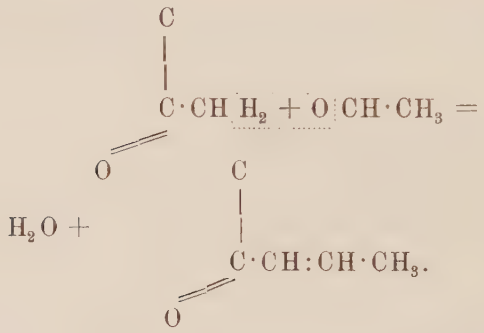
α-m-Dimethylbenzimidazol[3])

[1]) Marckwald, Ber. 25,2362.
[2]) Ann. d. Chem. 273,259.
[3]) Ann. d. Chem. 273,277.

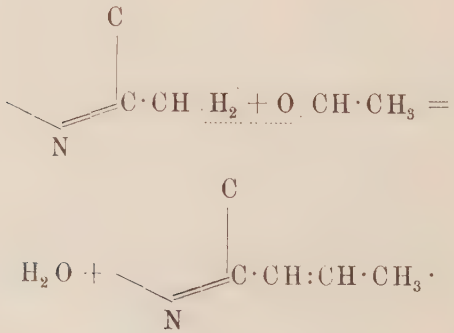
in einfacher Weise erklären lassen. Bekanntlich kondensieren sich Körper, welche die Gruppe:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C$$

enthalten, leicht mit Aldehyden etc., sodass folgende Reaktion stattfindet:

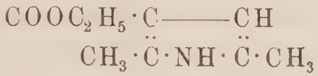


Wenn nun die Gruppe :C:N· ungefähr so stark wäre, wie die Carbonylgruppe, so könnte sie die Methylgruppe in ähnlicher Weise beeinflussen:

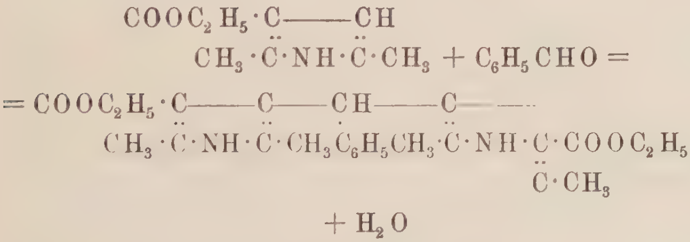


Ferner bewahrheitet sich die Henrich'sche Regel durch die Kondensation von Pyrrolderivaten mit Aldehyden.

Franz Feist[1]) hat in einer Arbeit „Über Kondensation von Pyrrolen und Pyrrolcarbonsäureestern mit aromatischen Aldehyden“ gezeigt, dass z. B. der Ester



weder mit seinen Methylgruppen noch der Imidogruppe, die sämtlich benachbart zu einer respektive zwei Aethylendoppelbindungen im Ringe sind, mit Aldehyden reagiert. Besonders merkwürdig ist aber, dass Wasserstoffatome, welche selbst einer Aethylengruppe direkt anhaften — in α- wie in β-Stellung — labil sind und trotz Konkurrenz mit Methyl- und Imidogruppe die Kondensation bewirken. So greift, bei der Kondensation des 2,5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureesters mit Benzaldehyd, die Aldehydgruppe am Kohlenstoff des Pyrrolkern ein.



Analoge Erfahrungen haben Renz, Loew[2]) und Freund[3]) bei ihren Versuchen α-Methylindol mit Aldehyden zu kondensieren, gemacht.

Es fand zwar Vereinigung der Komponenten statt, doch hatten auch hier, wie die nähere Untersuchung zeigte, nicht die Methylgruppe, sondern Kernwasserstoffatome reagiert.

---

[1]) Ber. 25,2, 1647.
[2]) Ber. 35,4326.
[3]) Ber. 36,322.

Nachdem die Einwirkung von Aldehyden auf in α-Stellung alkylierte Pyridine und Pyrrole so ganz verschiedene Resultate geliefert hatten, war es von Interesse zu sehen, wie sich Pyrazinbasen, die in Orthostellung zu den Stickstoffatomen alkyliert sind, Aldehyden gegenüber verhalten würden. Ehe ich die angestellten Kondensationen bespreche, will ich kurz die Haupteigenschaften der Pyrazine erörtern.

Die Pyrazine schliessen sich in ihrem ganzen Charakter aufs engste den Pyridinbasen an. Es sind flüchtige, basische Flüssigkeiten, welche völlig unzersetzt sieden und, wenigstens in ihren niederen Homologen, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar erscheinen. Bei steigendem Molekulargewicht tritt der Kohlenwasserstoffcharakter mehr in den Vordergrund. In alkalischen Laugen sind sie unlöslich und können demgemäss mittels Aetzkali leicht aus ihren wässrigen Lösungen abgeschieden und wie die Pyridinbasen über festem Kali völlig entwässert werden. Mit Wasser bilden die Pyrazine leicht schön krystallisierende Hydrate; namentlich scheint den methylierten Homologen, ähnlich den methylierten Benzolen, eine Tendenz zur Krystallisation inne zu wohnen. Auf diese Hydratbildung ist wohl auch ihre hygroskopische Eigenschaft zurückzuführen; gleich den Pyridinbasen ziehen sie an der Luft leicht Wasser an. Die Pyrazine sind sowohl für sich als auch mit Wasserdampf leicht und unzersetzt flüchtig, in reinem Zustande völlig unverändert haltbar. Sie besitzen alle einen eigentümlichen, sehr charakteristischen, schwach narkotischen Geruch, der an den der Pyridinbasen, wenigstens an den der höheren Homologen, erinnert.

Dieser Geruch hat durchaus nichts penetrantes und nicht im entferntesten Ähnlichkeit mit dem der Carbylamine.

Als Ammoniakderivate haben die Pyrazine den Charakter von Basen, doch sind ihre basischen Eigenschaften schwächer als bei den Pyridinbasen ausgeprägt.

Sie können als Pyridine aufgefasst werden, in welchen eine dreiwertige Methenylgruppe durch Stickstoff ersetzt ist, und stehen also zu den Pyridinen in ganz ähnlicher Beziehung wie diese selbst zum Benzol.

Durch den Eintritt eines zweiten Stickstoffatoms in den Sechsring wird also dessen basische Eigenschaft nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, erhöht, sondern im Gegenteil vermindert, was übrigens ja auch mit anderweitiger Beobachtung im Einklang steht. Trotz ihrer zwei Atome Stickstoff sind die Pyrazine einsäurige und gerade nicht sehr starke, immerhin noch kräftige Basen. Durch den Eintritt aromatischer Substituenten wird indessen ihr basischer Charakter schon so verwischt, dass z. B. die Diphenylpyrazine in konzentrierten Mineralsäuren zwar noch löslich sind, durch Zusatz von Wasser aber wieder in freiem Zustande abgeschieden werden, auch Jodmethyl nicht mehr zu addieren vermögen.

In allen Salzen erweisen sich die Pyrazine als einsäurige Basen, welche nur ausnahmsweise in den Platinsalzen auch zweisäurig aufzutreten vermögen. Ihre Neigung jedoch, als einsäurige Basen zu fungieren, tritt gerade bei diesen Platinsalzen sehr augenfällig zu Tage. Die normalen Platinsalze erleiden nämlich rasch und noch leichter als die Platinsalze von Pyridinbasen jene Modifikation, wie sie für letztere charakteristisch ist und von Anderson bekanntlich zuerst beobachtet wurde, sie verlieren aber dabei nicht allein Salzsäure, in einzelnen Fällen wurde auch der Austritt von Platinchlorid beobachtet. Es entstehen dann Platinsalze von gleichem Typus, wie die der einsäurigen Pyridinbasen, so z. B. gehen beim Dimethylpyrazin die beiden normalen Platinsalze

$$(C_6H_8N_2 \cdot HCl)_2\ PtCl_4 \qquad \text{und}$$
$$C_6H_8N_2 \cdot 2\,HCl \cdot PtCl_4$$

beim Kochen in wässriger Lösung über in das Salz

$$(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$$

etwa nach den Gleichungen:

$$(C_6H_8N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 = (C_6H_8N_2)_2 PtCl_4 + 2\,HCl,$$

resp.: $2\,C_6H_8N_2 \cdot 2\,HCl \cdot PtCl_4 =$

$$(C_6H_8N_2)_2 PtCl_4 + 4\,HCl + PtCl_4.$$

Bezeichnend für den schwach ausgeprägten Basencharakter der Pyrazine ist namentlich ihr Verhalten gegen Quecksilberchlorid. Selbst bei Gegenwart von viel Salzsäure beteiligt sich letztere niemals an der Salzbildung; stets erhält man säurefreie Doppelverbindungen der Base mit dem Quecksilbersalz. Ähnliche, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Doppelverbindungen bilden die Pyrazine auch mit Silbernitrat.

Der Einsäurigkeit der Pyrazinbasen in ihren Salzen entspricht auch ihr Verhalten gegen Jodalkyle. Stets vereinigen sie sich nur mit einem Molekül derselben zu Ammoniumjodiden, aus welchen die freien Ammoniumbasen ihrer leichten Zersetzlichkeit halber noch nicht erhalten werden konnten. Diese Vereinigung mit Jodalkylen vollzieht sich weit langsamer und träger als bei den Pyridinbasen. Am leichtesten und vollständigsten findet sie noch statt mit Jodmethyl. Die Reaktionsfähigkeit nimmt jedoch rasch ab mit steigendem Molekulargewicht der Haloidester; schon beim Jodäthyl erstreckt sich die Bildung des Ammoniumsalzes selbst in höherer Temperatur nur auf einen Teil der angewandten Agentien. Umgekehrt zerfallen diese Jodalkyladditionsprodukte bei hoher Temperatur verhältnismässig leicht in ihre Komponenten.

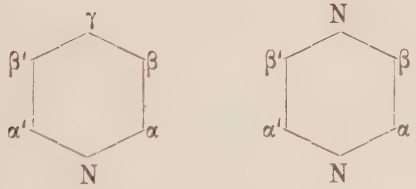
Durch Oxydationsmittel können die Homologen des Pyrazins in die Carbonsäuren übergeführt werden, indem die Seitenketten wie bei den Pyridinbasen oder den Homologen des Benzols zu Carboxyl oxydiert werden. Der Diazinring erweist sich jedoch weit weniger widerstandsfähig als der Pyridinkern.

Mit Brom verbinden sich die Pyrazine bei gewöhnlicher Temperatur zu unbeständigen Additions-

produkten, welche bei höherer Temperatur und Druck völliger Zersetzung unterliegen.

Den Pyridinbasen völlig analog ist auch das Verhalten der Pyrazine gegen Reduktionsmittel. Gleich jenen nehmen sie bei Behandlung in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium leicht 3 Paare Wasserstoffatome auf und gehen so quantitativ in die Piperazine über. Letztere stehen also zu den Pyrazinen in ganz gleicher Beziehung wie die Piperidin- zu den Pyridinbasen. Umgekehrt kann diesen Piperazinen — wie den Piperidinen — Wasserstoff durch Destillation über Kalk oder Zinkstaub entzogen werden.

Angesichts dieser weitgehenden Analogien im Verhalten der fraglichen Körperklassen, wie sie ja schon in ihren Benennungen zum Ausdruck gelangt ist, hält Stoehr es für zweckmässig, auch für das Pyrazin und seine Derivate die bei den Pyridinen übliche Bezeichnungsweise zu adoptieren, wie dies durch folgende Schemata versinnbildlicht wird:

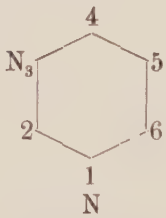


und nicht etwa unter Beibehaltung der Buchstaben des griechischen Alphabetes die vier Kohlenstoffatome des Pyrazinkernes fortlaufend als α, β, γ, δ zu bezeichnen. Man hat dann ähnlich wie bei den Pyridinderivaten die gleiche Bezeichnung für die beiden Paare zum Stickstoff völlig symmetrisch gelagerter Kohlenstoffatome; die Stelle des in seiner Art einzigen, letzten, des γ-Kohlenstoffatoms im Pyridin nimmt hier das zweite Stickstoffatom

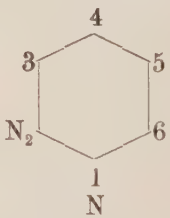
ein. Dieser Benennung kommt auch analoge Bedeutung zu wie beim Pyridin, wenigstens im Hinblick auf eines der beiden Stickstoffatome; α, resp. α' würde die Orthostellung, β, resp. β' die Metastellung zu je einem N-Atom zum Ausdruck bringen. Die nämliche Bezeichnungsweise wäre natürlich auch auf die zwei isomeren Basenreihen, welche als Pyrimidine und Pyridazine unterschieden werden, auszudehnen.

Stoehr zieht aber eine andere Bezeichnungsweise durch die Zahl vor, welche er auch für die Pyridinreihe für zweckmässig hält. Bezeichnet man das eine der beiden N-Atome im Pyrazin — gleichviel welches — mit 1, und nummeriert von links nach rechts, also im Sinne des laufenden Uhrzeigers fort, wie in folgenden Formeln ersichtlich:

Pyrazin



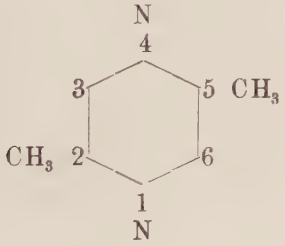
Pyrimidin



Pyridazin.

so lässt sich eine Bezeichnungsweise der Homologen, der Substitutionsderivate überhaupt, am einfachsten sowohl für die Pyrazine, wie für die beiden isomeren Körperklassen der Pyrimidine und Pyridazine durchführen. Für erstere ist es ganz gleichgültig, mit welchem der beiden N-Atome man die Zählung beginnen will; in den beiden anderen Körperklassen soll das zweite N-Atom jenem mit 1 bezeichneten stets im Sinne der fortlaufenden Nummerierung von links nach rechts an der nächsten Stelle folgen, welche ihm durch seine Beziehungen zum

ersten Stickstoffatom zugewiesen wird; also bei den Pyrimidinen an den mit 3, bei den Pyridazinen bei dem mit 2 bezeichneten Ort. Wählt man die Bezeichnungen Pyrazine, Pyrimidine und Pyridazine, so genügen die den Substituenten beigefügten Zahlen, doch könnten die drei Körperklassen auch gemeinsam als Diazine bezeichnet werden unter Beifügung der beiden N-Atome mit einem Zahlenindex, welcher die Stellung dieser letzteren zu einander ausdrückt. Das Dimethylpyrazin würde demnach zu bezeichnen sein als



2,5 (= 3,6) Dimethylpyrazin oder allgemeiner als 2,5 (= 3,6) Dimethyldiazin (N_1—N_4). Ganz analoge Konstitution wie diesem Dimethylpyrazin kommt auch allen anderen bis jetzt bekannten disubstituierten Pyrazinen (Ketinen) zu gemäss ihrer Entstehung aus Amidoketonen. Die aus Glyzerin dargestellte Base

$$C_6H_{12}N_2$$

erwies sich wie vermutet als ein Aethylderivat dieses 2,5-Dimethylpyrazins, als 2,5-Dimethyl-3-Aethylpyrazin.

Was nun die Isomerieverhältnisse anlangt, so gestalten sich dieselben natürlich bei der völlig symmetrischen Anordnung der Atome beim Pyrazin am einfachsten unter den drei Klassen isomerer Diazine, einfacher auch als bei den Monazinen der Pyridinreihe. Möglich ist nur

1 Monoderivat (2 = 3 = 4 = 5 = 6)
3 Biderivate (2,3 = 2,5 = 2,6)

bei gleichen, wie auch bei verschiedenen Substituenten

1 Triderivat
1 Tetraderivat | bei gleichen Substituenten.

Auch die Zahl der Isomeriefälle unter den Homologen bleibt weit zurück hinter jenen bei den Pyridinbasen. Es gibt nur ein Methylpyrazin und es beschränkt sich die theoretische Möglichkeit der Isomeren bei den Basen $C_6H_8N_2$ auf die Zahl 4, bei den Basen $C_7H_{10}N_2$ auf die Zahl 6, bei $C_8H_{12}N_2$ sind 17 Isomeriefälle denkbar.

Anders bei den Piperazinen. Hier ist die Anzahl der Isomeriefälle eine mannigfaltigere, eine solche, wie sie durch obige Strukturformel nicht mehr zum Ausdruck gebracht werden kann. Bei den Pyrazinen treten Isomerien auf, welche nur noch als Stereoisomerien Erklärung finden können.

Experimenteller Teil.

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete 2,5 Dimethylpyrazin[1]) wurde aus dem von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co., Elberfeld, zur Verfügung gestellten technischen Dimethylpyrazin gewonnen, wofür ich denselben auch hier meinen besten Dank ausspreche. Dasselbe wurde zunächst in einem Ladenburgschen Destillierkolben einer mehrfachen Fraktionierung unterworfen. Die Fraktion von 153—155° wurde durch das Quecksilbersalz gereinigt.

Nach Stoehr tritt die schwach basische Natur des Dimethylpyrazins in seinem Verhalten gegen Quecksilberchlorid ganz besonders zu Tage. Es gelingt nicht, ein Salz zu erhalten von analoger Zusammensetzung, wie bei den Pyridinbasen. Stets bilden sich Doppelverbindungen von Basen und Quecksilberchlorid, ohne dass Salzsäure sich daran beteiligt, auch wenn letztere in grossem Überschuss zugegen ist. Die Salze lösen sich nur leichter in salzsäurehaltigem als in reinem Wasser und scheiden sich aus diesen ihren salzsauren Lösungen schöner ab.

Das Quecksilbersalz des Dimethylpyrazins wurde durch Zusatz einer berechneten Menge Quecksilberchlorids, in Wasser gelöst, zu der wässrigen Lösung der Base, dargestellt. Da das Salz in kaltem Wasser so gut wie

[1]) Erdmann, Journ. f. Chem. 47,454.

unlöslich ist, so fiel es als dicker, weisser, anscheinend amorpher Niederschlag aus. Es wurde abgesaugt und in stark verdünnter Salzsäure gelöst, aus der es in schönen, grossen, farblosen Prismen auskrystallisierte. Die Krystalle wurden wiederum abgesaugt, mit Kalilauge übergossen und das Dimethylpyrazin mit Wasserdämpfen überdestilliert. Aus dem Destillat wurde die Base mit Kali abgeschieden und darauf fraktioniert.

Zu den nachfolgenden Versuchen wurde der bei 154° übergehende Teil des Dimethylpyrazins verwendet.

Das 2,5 Dimethylpyrazin[1]) stellt eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die völlig unzersetzt siedet und in ihren Eigenschaften vielfach Ähnlichkeiten mit den Pyridinbasen aufweist. Auch im Geruch ähnelt sie den höheren Homologen des Pyridins, doch ist ihr Geruch weit weniger penetrant, mehr an Nicotin erinnernd.

Über die Reinheit des Ausgangsmaterials gab folgende Analyse Aufschluss.

0,1391 gr. Substanz lieferten:
0,3386 gr. CO_2
0,0925 gr. H_2O

Berechnet für: $C_6H_8N_2$		Gefunden:
C:	66,56 %	66,39 %
H:	7,46 %	7,45 %

[1]) Erdmann, Journ. f. Chem. 47,454.

Kondensation des 2,5 Dimethylpyrazin mit Benzaldehyd zu 2-Cinamenyl-5-Methylpyrazin und 2,5 Dicinamenylpyrazin.

10 gr. 2,5 Dimethylpyrazin wurden mit einer bimolekularen Menge Benzaldehyd und wenig Chlorzink im Bombenrohr 8 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Die Reaktionsmasse war braunrot mit gelben Krystallen durchsetzt. An den Bändern des Rohres befanden sich Wassertropfen, die Reaktion war also unter Wasseraustritt erfolgt.

Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und der Überschuss des Aldehydes mit Wasserdampf vertrieben. Darauf wurde die Lösung alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf überdestilliert. Die Base, die mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig ist, fiel im Destillat als weisse, feine Nadeln aus und wurde aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Es resultierten weisse, perlmutterartig glänzende Schuppen.

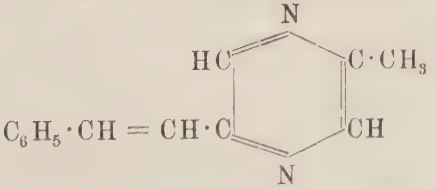
Schmelzpunkt: 90°.

Im Destillierkolben blieben dunkle, krystallinische Blättchen zurück. Diese wurden ahfiltriert und wiederholt mit Alkohol gekocht, wodurch sie von den ihnen anhaftenden Schmieren befreit wurden. Schliesslich wurden die Blättchen in einem Gemisch von Benzol und Ligroïn gelöst, wobei sich eine prachtvolle Fluorescenz zeigte. Aus der Lösung krystallisierten hochglänzende schwefelgelbe Blättchen aus.

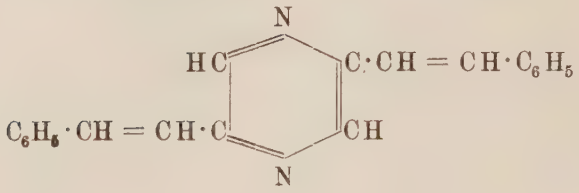
Schmelzpunkt: 219°.

Es wurden also zwei verschiedene Kondensationsprodukte erhalten und zwar nach folgenden Gleichungen:

I. $C_6H_8N_2 + C_7H_6O = H_2O +$



II. $C_6H_8N_2 + 2\ C_7H_6O = 2\ H_2O +$



Analyse zu I:

0,2144 gr. Substanz lieferten:
0,6225 gr. CO_2 und
0,1209 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{12}N_2$	
C% 79,53	79,19.
H% 6,17	6,32.

Analyse zu II:

0,1965 gr. Substanz lieferten:
0,6025 gr. CO_2 und
0,1003 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{16}N_2$	
C% 84,44	83,63.
H% 5,67	5,72.

Die Analysen dieser, sowie auch mehrerer anderer Kondensationsprodukte des 2,5 Dimethylpyrazins ergaben einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff. Der Grund hierfür liegt in der ausserordentlichen Schwerverbrennlichkeit der Körper sowie oft auch in ihrer leichten Zersetzlichkeit.

Diese leichte Zersetzlichkeit der Basen erstreckt sich auch auf ihre Salze und es gelang erst nach häufigen, erfolglosen Versuchen solche darzustellen.

Von der niedermolekularen Base

$$C_{13}H_{12}N_2$$

konnte ein beständiges salzsaures und ein Platinsalz nicht erzielt werden.

Das Pikrat der niedermolekularen Base.

Beim Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu der alkoholischen Lösung der Base fällt das Pikrat aus. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigt es undeutlich den Schmelzpunkt von 132°.

Beim stärkeren Erwärmen zersetzt sich das Salz.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

$$C_{13}H_{12}N_2 . C_6H_3N_3O_7 + 4H_2O$$

0,0453 gr. Substanz lieferten:
5,6 ccm. Stickstoff bei 18° und 754 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{15}N_5O_7 + 4\ H_2O$	
N% 14,11	14,16.

Das salzsaure Salz der hochmolekularen Base.

Dasselbe wird erhalten durch Lösen der Base in konzentrierter Salzsäure. Es krystallisiert in roten Krystallen. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit konnte das Salz nicht umkrystallisiert werden.

Die Analyse ergab für:

$$C_{20}H_{20}N_2,\ HCl:$$

0,0813 gr. Substanz gaben:
0,1999 gr. CO_2
0,0450 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C% 67,28	67,06.
H% 5,93	6,20.

Platinsalz der hochmolekularen Base.

Platinchlorid gibt mit der salzsauren Lösung der Base eine krystallinische Verbindung. Durch Umkrystallisieren erhält man schöne rotgelbe Krystalle, die bei 219° schmelzen.

Analyse: Pt-Bestimmung:
0,2559 gr. Substanz gaben nach dem Glühen:
0,0636 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_4 + H_2O$	
$Pt^0/_0$ 24,83	24,85.

Das Pikrat der hochmolekularen Base.

Dasselbe wurde in krystallinischer Form erhalten und erwies sich als sehr unbeständig.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 165°.

Reduktionsversuch des 2,5 Dicinamenylpyrazin.

Da die hochmolekulare Base infolge ihrer geringen Basizität beständige Salze nur schwer lieferte, wurde ein Versuch gemacht, die Base mittels Natrium und Alkohol zu reduzieren, in der Hoffnung, dass Salze der reduzierten Base weniger leicht zersetzlich sein würden. Der Versuch hatte jedoch keinen Erfolg, es wurde die Base unverändert zurückerhalten.

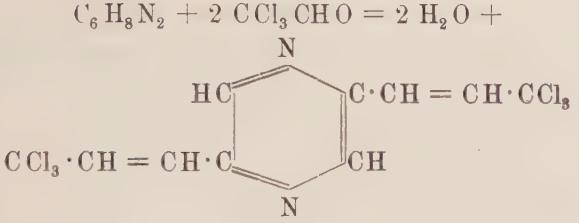
Kondensation des 2,5 Dimethylpyrazin mit Chloral zu 2,5 Ditrichlor-Propenylpyrazin.

5 gr. 2,5 Dimethylpyrazin wurden mit der zweifach molekularen Menge Chloral in einem Kölbchen zusammengefügt und stehen gelassen. Nach kurzer Zeit war die Flüssigkeit zu einer krystallinischen, weissen Masse erstarrt. Diese wurde mit Wasser übergossen und das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das Kondensationsprodukt geschmolzen war, mischte es sich

mit dem darüber befindlichen Wasser und krystallisierte daraus mit vier Molekülen Krystallwasser in derben Krystallen, von denen der schönste grösser als 1 qcm. war. Die Krystalle lösen sich besonders leicht in Alkohol.

Schmelzpunkt: 89°.

Der Körper entsteht nach folgender Gleichung:



Analyse:

I. 0,1342 gr. Substanz ergaben:
0,1355 gr. CO_2
0,0435 gr. H_2O

II. 0,2530 gr. Substanz ergaben
15,7 ccm. Stickstoff bei 20° und 756 mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_{10}H_6N_2Cl_6 + 4H_2O$		
C %	27,35	27,54
H %	3,22	3,63
N %	6,39	7,06

Platinsalz.

Es scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in Salzsäure in roten, glänzenden Krystallen ab. Eine Untersuchung ergab aber, dass dieses Salz das Chloral abgespalten hatte und das Platinsalz des 2,5 Dimethylpyrazin darstellte von der Formel:

$$C_6H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O.$$

Analyse:

0,2848 gr. Substanz gaben nach dem Glühen 0,0970 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % 34,07	34,06

Pikrat.

Auch hier wurde das von Stoehr[1]) beschriebene Salz, das 2,5 Dimethylpyrazin, erhalten, Krystalle in langen, gelben, glänzenden Nadeln und Prismen.

Es schmilzt bei 156°.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,2064 gr. Substanz lieferten:

37,4 ccm. Stickstoff bei 18,5° und 768 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	
N % 20,81	20,84

Kondensation des 2,5 Dimethylpyrazin mit p-Toluylaldehyd zu Bis-p-Dimethyl-Dicinamenylpyrazin.

10 gr. 2,5 Dimethylpyrazin wurden mit der doppelt molekularen Menge p-Toluylaldehyd und etwas Chlorzink 12 Stunden im offenen Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr auf dem Ölbade auf 170° erhitzt. Die Reaktion fand unter Austritt von Wasser statt. Nach dem Erkalten des Kölbchens sah man in dunkleren Schmieren hellgelbe Krystalle. Sein Inhalt wurde mehrfach in Alkohol gekocht. In diesem lösten sich die Schmieren auf, von denen die Krystalle durch Absaugen getrennt wurden. Sie wurden mehrfach aus Benzol umkrystallisiert und stellten die neue hochmolekulare Base dar.

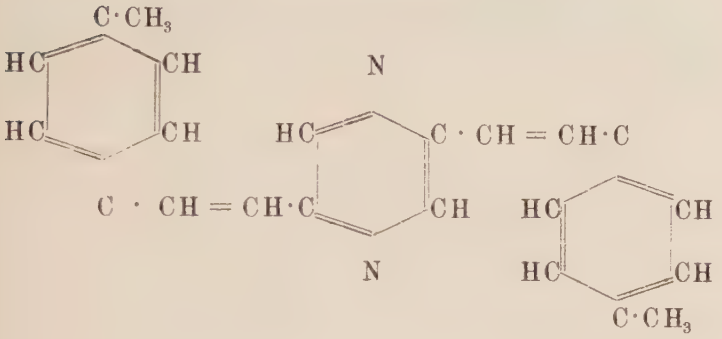
---

[1]) Erdmann, Journ. f. Chem. 47,469.

Schmelzpunkt 238°.

Die Base ist löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkohol und Wasser. Ihr Entstehen wird durch folgende Gleichung erläutert.

$$C_6H_8N_2 + 2\ C_6H_4(CH_3)CHO = 2\ H_2O +$$



Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1728 gr. Substanz ergaben:
0,5335 gr. CO_2
0,1067 gr. H_2O

II. 0,1263 gr. Substanz lieferten:
10 ccm. Stickstoff bei 19° und 748 mm. Druck.

	Berechnet für: $C_{22}H_{20}N_2$	Gefunden:
C%	84,56	84,20
H%	6,46	6,86
N%	8,99	8,96

Die oben erwähnten, in Alkohol gelösten Schmieren wurden salzsauer gemacht und mit Tierkohle behandelt, darauf mit Natriumcarbonat versetzt. Es fielen elfenbeinfarbige Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert den

Schmelzpunkt 112° zeigten und vermutlich die niedermolekulare Base, entstanden aus dem Zusammentritt eines Moleküls Base und eines Moleküls Aldehyd unter Wasseraustritt, darstellt.

Salzsaures Salz.

Das salzsaure Salz krystallisiert in kleinen, hellroten Nadeln. Es färbt sich bei ungefähr 160° gelb und schmilzt bei 240°.

Analyse:

0,1230 gr. Substanz lieferten:
0,3327 gr. CO_2
0,0696 gr. H_2O

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_2 \cdot HCl + {}^1/_2 H_2O$		
C%	73,80	73,76
H%	6,20	6,28

Quecksilbersalz.

Dasselbe wurde erhalten auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu der salzsauren Lösung der Base und aus Salzsäure umkrystallisiert. Auch dieses Salz bildet sich, ebenso wie das Quecksilbersalz des 2,5 Dimethylpyrazin, ohne Beteiligung von Salzsäure.

Schmelzpunkt: 231°.

Die Analyse ergab:

0,1568 gr. Substanz lieferten:
0,3413 gr. CO_2
0,0694 gr. H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{22}H_{20}N_2)_2HgCl_2$		
C%	58,94	59,37
H%	4,50	4,96

Platinsalz.

Das Platinsalz fällt aus der essigsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid als rotbraunes krystallinisches Pulver. Aus Eisessig umkrystallisiert zeigte es den Schmelzpunkt: 206°.

Analyse:

0,2537 gr. Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0461 gr. Pt.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{22}H_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2HO$		
Pt%	18,21	18,18.

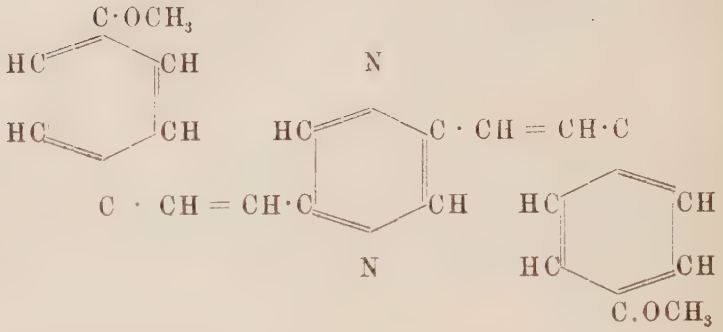
Kondensation des 2,5 Dimethylpyrazin mit Anisaldehyd zu Bis-p-Dimethoxy-Dicinamenylpyrazin.

10 gr. 2,5 Dimethylpyrazin wurden mit 55 gr. Anisaldehyd und etwas Chlorzink 10 Stunden auf 160° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, dabei zeigte sich kein Druck. Das abgespaltene Wasser war am oberen Teil der Röhre sichtbar.

Ihr Inhalt war dunkelbraun und mit Krystallen durchsetzt. Die Masse wurde in Alkohol aufgenommen, wobei die Schmieren sich lösten und schliesslich gelbe Blättchen resultierten, die aus Benzol und Chloroform wiederholt umkrystallisiert wurden. Die neue, hochmolekulare Base schmilzt bei 235°, sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Ihre Darstellung entspricht folgender Gleichung:

$$C_6H_8N_2 + 2\,C_8H_8O_2 = 2\,H_2O +$$



Analyse:

I. 0,1829 gr. Substanz lieferten:
0,5133 gr. CO_2
0,1007 gr. H_2O.

II. 0,0752 gr. Substanz ergaben:
5,2 ccm. Stickstoff bei 17,5° u. 755 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_2O_2$	
C% 76,69	76,54.
H% 5,86	6,17.
N% 8,16	7,96.

Die in Alkohol gelösten Schmieren, von denen oben gesprochen wurde, wurden salzsauer gemacht und wiederholt mit Tierkohle behandelt. Darauf wurde die Lösung wieder alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Kochsalz wurde mit Essigsäure ausgelaugt, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und stehen gelassen.

Es krystallisierten kleine gelbliche Krystalle aus, die mehrfach umkrystallisiert wurden und bei 113—114° schmelzen. Die Analyse erwies, dass dieser Körper der oben angeführten neuen hochmolekularen Base entspricht und mit einem Molekul Krystallwasser krystallisiert.

Analyse:

0,1486 gr. Substanz ergaben:
0,3965 gr. CO_2
0,0865 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_2O_2 + H_2O$	
C% 72,88	72,77
H% 6,12	6,41.

Quecksilberdoppelsalz.

Dasselbe fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid als gelblicher Niederschlag aus. Umkrystallisiert zeigt es den Schmelzpunkt von 96°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2215 gr. Substanz lieferten:
0,3030 gr. CO_2
0,0800 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{22}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2 + 3H_2O$.	
C% 37,40	37,31
H% 3,86	4,04.

Pikrat.

Die in Chloroform gelöste Base wurde mit Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich schöne, hochrote Krystalle ab. Sie haben einen Schmelzpunkt von 217°.

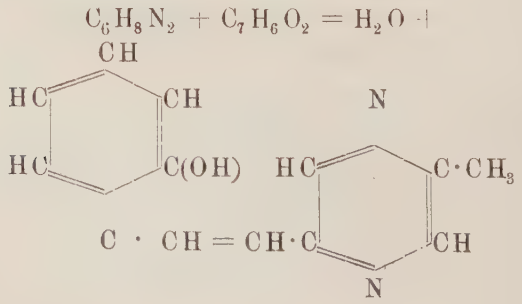
Analyse, Stickstoffbestimmung:

0,1587 gr. Substanz lieferten:
11,4 ccm. Stickstoff bei 15° und 745 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{22}H_{20}N_2O_2)(C_6H_2(NO_2)_3OH) + 2CCl_3H$.	
N% 8,64	8,24.

Kondensation des 2,5 Dimethylpyrazin mit Salicylaldehyd zu 2-o-Oxycinamenyl-5-Methylpyrazin.

10 gr. 2,5 Dimethylpyrazin wurden mit ca. 22 gr. Salicylaldehyd und etwas Chlorzink 10 Stunden im Bombenrohr auf 170—180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Der braungelbe Röhreninhalt wurde in heisser Salzsäure aufgenommen, zuerst der überschüssige Aldehyd und darauf, nachdem die Lösung alkalisch gemacht worden war, das überschüssige 2,5 Dimethylpyrazin mit Wasserdampf überdestilliert. Die Lösung wurde durch Filtrieren von den Schmieren befreit, salzsauer gemacht und bis zur Trockne eingedampft. So wurde das salzsaure Salz der Base und Kochsalz erhalten. Die Base wurde durch wiederholtes Kochen mit Alkohol von dem Kochsalz getrennt, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und als gelbes, krystallinisches Pulver erhalten. Sie löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Aether, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt: 228°. Aus der Analyse lässt sich schliessen, dass 1 Molekül 2,5 Dimethylpyrazin und ein Molekül Salicylaldehyd unter Austritt 1 Moleküls Wasser zusammengetreten ist. Das Kondensationsprodukt erwies sich als unbeständig und sehr schwer verbrennbar, weshalb trotz mehrfachen Verbrennungen eine stimmende Analyse nicht erhalten werden konnte. Die Bildung der Base vollzieht sich nach dem folgenden Schema:



Analyse:

I. 0,1133 gr. Substanz lieferten:
0,3034 gr. CO_2
0,0676 gr. H_2O

II. 0,1594 gr. Substanz lieferten:
0,4252 gr. CO_2
0,0887 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{12}N_2O$	I.	II.
C% 73,53	73,03	72,75
H% 5,70	6,62	6,18.

Pikrat.

Wenn man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, fällt ein fein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz zersetzt sich leicht. Schmelzpunkt 227°.

Analyse:

0,1083 gr. Substanz lieferten:
0,2065 gr. CO_2
0,0382 gr. H_2O

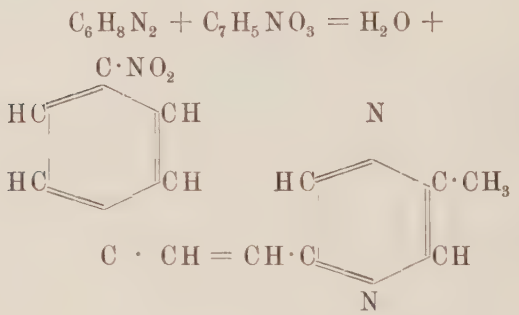
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{12}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	
C% 51,67	52,00
H% 3,43	3,95.

Kondensation des 2,5 Dimethylpyrazin mit p-Nitrobenzaldehyd zu 2-p-Nitrocinamenyl-5-Methylpyrazin.

10 gr. 2,5 Dimethylpyrazin wurden im Bombenrohr mit der doppelt molekularen Menge p-Nitrobenzaldehyd und etwas Chlorzink zehn Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten sah man am oberen Teile des Rohres Wassertropfen. Die Reaktion hatte demnach wieder unter Wasseraustritt stattgefunden. Der missfarbige Röhren-

inhalt wurde in Salzsäure aufgenommen und mit Blutkohle behandelt. Nachdem dies abfiltriert war, wurde die Base durch Natronlauge gefällt. Sie wurde abgesaugt, in alkoholischer Lösung 1 Stunde mit Tierkohle gekocht und nach dem Auskrystallisieren aus Essigsäure umkrystallisiert. Die so erhaltene Base besteht aus einem fein krystallinischen, gelben Pulver. Schmelzpunkt undeutlich bei 174°. Die Base ist schwer löslich in Wasser, Aether, Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig.

Ihre Entstehung veranschaulicht folgende Gleichung:



Analyse:

0,1585 gr. Substanz lieferten:
0,3741 gr. CO_2
0,0684 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{13}H_{11}N_3O_2$	Gefunden:
C% 64,66	64,37
H% 4,60	4,84.

Platindoppelsalz.

Dasselbe erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base. Es stellt ein amorphes Pulver dar, das elfenbeinfarbig aussieht. Einen Schmelzpunkt besitzt dieses Salz nicht, es verkohlt bei ungefähr 200°.

Analyse:
0,0625 gr. Substanz lieferten nach dem Glühen:
0,0130 gr. Pt.

	Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{11}N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		
	$Pt^0/_0$ 20,99	20,80.

Kondensationsversuch des 2,5 Dimethylpiperazin mit p-Toluylaldehyd.

Das 2.5 Dimethylpyrazin wurde nach der Ladenburg'schen Methode mittels Natrium und Alkohol reduziert und so das 2,5 Dimethylpiperazin erhalten. Gleich dem Piperazin besitzt diese Base ein hervorragendes Krystallisationsvermögen. Besonders schön krystallisiert sie aus Benzol oder Chloroform, in blendend weissen, langen, starken Prismen oder grossen farblosen, flachen, meist regelmässig sechsseitig begrenzten Tafeln. Die Base schmilzt bei 118° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt, verflüchtigt sich indessen schon bei weit niedrigerer Temperatur und sublimiert leicht schon auf dem Wasserbade.

Das 2,5 Dimethylpiperazin wurde mit 2 Molekülen p-Toluylaldehyd und etwas Chlorzink bei 220° 14 Stunden im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Erkalten befanden sich an dem oberen Teil der Röhre deutlich erkennbare Wassertropfen.

Aus dem pechartig verschmierten Röhreninhalt konnte nichts herausgearbeitet werden.

Additionsprodukt von Schwefelkohlenstoff an 2,5 Dimethylpiperazin.

Nachdem es W. Herz[1]) 1897 gelungen war Schwefelkohlenstoff an Piperazin anzulagern, versuchte ich dasselbe mit 2,5 Dimethylpiperazin mit Erfolg.

[1]) Ber. 30,1585.

Man löst 2,5 Dimethylpiperazin in Alkohol und lässt dazu etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff zufliessen. Unter Erwärmung scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde abgesaugt und getrocknet. Das Reaktionsprodukt schmilzt bei ungefähr 178° und sublimiert dabei gleichzeitig.

Analyse:

0,1427 gr. Substanz lieferten:
0,2293 gr. CO_2
0,0993 gr. H_2O

Berechnet für: $C_6H_{14}N_2 \cdot CS_2$	Gefunden:
C% 44,13	43,81
H% 7,42	7,80.

Verbindung von Phosgen mit 2,5 Dimethylpiperazin.

Etwas Dimethylpiperazin wurde in Toluol gelöst und in Toluol gelöstes Phosgen hinzugefügt. Auch hierbei fällt das Reaktionsprodukt unter Erwärmung als weisser, krystallinischer Körper aus, der sich in Toluol mit violetter Farbe löste und sich daraus nur schwer umkrystallisieren liess.

Verkohlt bei 260°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol.

Analyse:

0,1448 gr. Substanz lieferten:
0,2119 gr. CO_2
0,0860 gr. H_2O

Berechnet für: $C_7H_{14}N_2OCl_2$	Gefunden:
C% 39,43	39,91
H% 6,62	6,66.

Lebenslauf.

Ich, Richard Franke, Sohn des verstorbenen Kaufmanns Friedrich-August Franke, evangelischer Konfession, wurde am 6. März 1877 zu Breslau geboren. Ich besuchte zunächst die Vorschule des Gymnasiums zu St. Elisabeth zu Breslau, alsdann das Gymnasium zu Strehlen und darauf das Friedrichs-Gymnasium zu Breslau. Das Zeugnis der Reife erwarb ich auf dem Dorotheenstädtischen Realgymnasium zu Berlin.

Vom 1. Oktober 1894—1895 genügte ich meiner Militärpflicht bei der reitenden Abteilung des Feldartillerie-Regiments von Peucker und wurde am 18. Mai 1901 zum Leutnant der Reserve des Regiments von Clausewitz ernannt.

Ich studierte zunächst Naturwissenschaften und zwar in Berlin, Breslau und München. Später kehrte ich nach Breslau zurück und wandte mich speziell dem Studium der Chemie zu. Während des Sommersemesters 1900 studierte ich auf der Universität in Zürich. Darauf unterbrach ich mein Studium und betätigte mich während dieser Zeit als Kaufmann.

Seit Ostern 1902 gehöre ich wieder der Universität Breslau an. Mein Verbandsexamen bestand ich am 19. Dezember 1902.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, v. Baeyer, Baumgartner, Ebbinghaus, Fock, Frech, Goebel, W. Herz, Hilger, Hintze, van't Hoff, Jahn, Ladenburg, v. Lommel, Muthmann, Riesenfeld, Sachs, Scholtz, Selenka, Werner.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.

Thesen.

1. Eine ausreichende Erklärung für das Wesen der Radioaktivität ist noch nicht bekannt.
2. Der Schungit repräsentiert eine natürlich vorkommende Kohlenstoffmodifikation, während der Graphitoid nur ein dichter Graphit ist.
3. Die Erdbebengeräusche sind sekundärer Natur und sind auf die Bewegungen der oberflächlichsten Erdschichten zurückzuführen.